

## 低熱膨張・低吸水性ポリエステルイミド (27) 嵩高い置換基導入の効果

東邦大理 岡 美幸、竹内 雄太、長谷川 匡俊

**【緒言】**近年、携帯電話等小型電子機器の限られた空間での三次元配線や高密度配線のため、屈曲性に優れたフレキシブルプリント配線基板(FPC)の重要性が高まっている。現在、FPC 用耐熱絶縁材料(ベースフィルム)として、ポリイミド(PI)が用いられているが、近年、熱および吸湿寸法安定性の要求が益々高まりつつある。しかしながら、現行のPIベースフィルムでは300℃以上のガラス転移温度( $T_g$ )を有し、且つ低線熱膨張係数(CTE)、低吸水性、低吸湿膨張係数(CHE)、高靱性を併せ持つものは知られていない。我々はこれまで実用性の高い新規なFPCベースフィルム材料、ポリエステルイミド(PEI)の開発を行ってきたが、本研究では特に嵩高い置換基の導入効果について調査した。

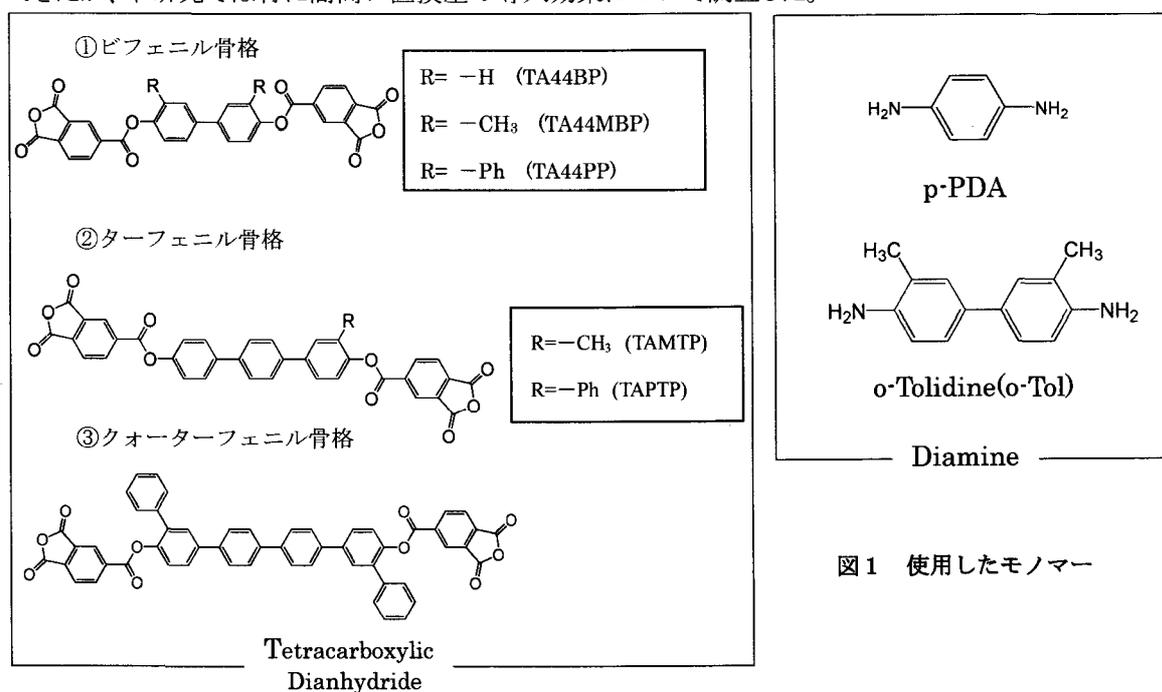


図1 使用したモノマー

**【実験】**本研究で使用したモノマーを図1に示す。テトラカルボン酸二無水物は本研究室で合成・精製したものを使用し、ジアミンは市販されている剛直な構造のものを使用した。

### 1. 各種エステル基含有テトラカルボン酸二無水物の合成

エステル基含有テトラカルボン酸の合成例を図2に示す。ピリジン(脱酸剤)を含む脱水したTHFにジオールを溶解し、この溶液を2倍モル量のトリメリット酸クロリド(TMCA)を含むTHF溶液にシリンジを用いて滴下し、氷浴中で数時間反応させ、更に室温で24h反応させた。析出物を水で洗浄してピリジン塩酸塩を除去し、160℃/12h真空乾燥を行なうことで目的物であるエステル基含有テトラカルボン酸二無水物を得た。さらに、適当な溶媒を用いて再結晶を繰り返して精製を行なった。FT-IR、<sup>1</sup>H-NMR、元素分析および示差走査熱量分析(DSC)より、これらのテトラカルボン酸二無水物モノマーは極めて高純度であることが確認された。

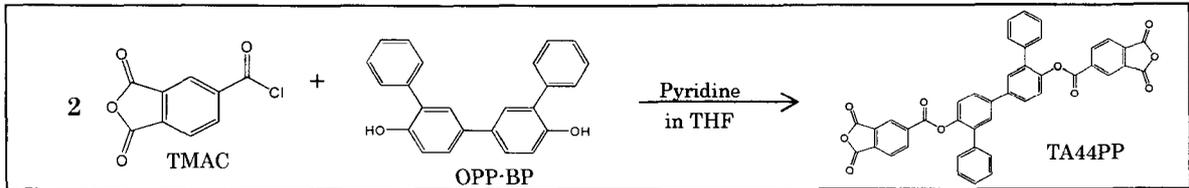


図2 嵩高い置換基を有するエステル基含有テトラカルボン酸二無水物(TA44PP)の合成

## 2. ポリエステルイミド前駆体の重合、イミド化および膜物性評価

PEsI は、図3に示す経路で常法にて合成した。PEsAA 溶液の還元粘度は0.5wt%、30°Cでオストワルド粘度計を用いて求めた。PEsAA 溶液をガラス基板上に流延し、80°C/2h 乾燥した後、所定の温度で熱イミド化した。さらに残留ひずみを除去するため、基板からはがして所定の温度で熱処理をした。得られた PEsI フィルムについてガラス転移温度 ( $T_g$ )、線熱膨張係数 (CTE、100~200°Cの平均値)、5%熱重量減少温度 ( $T_d^5$ )、機械的特性、吸水率、吸湿膨張係数 (CHE) 等を評価した。

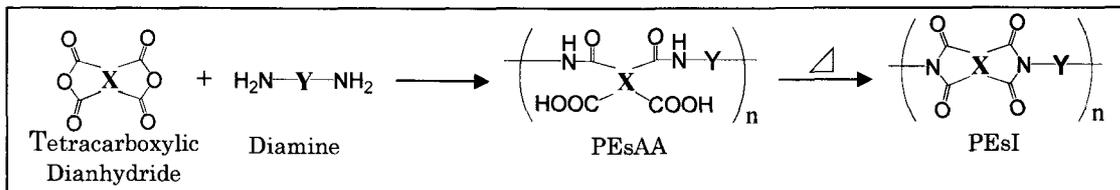


図3 ポリエステルイミドの合成経路

### 【結果と考察】① ビフェニル骨格を有するテトラカルボン酸二無水物系の比較(置換基効果)

p-PDAと3種類のビフェニル骨格を有するテトラカルボン酸二無水物即ち、置換基のない TA44BP、メチル基を有する TA44MBP、嵩高いフェニル基置換基を有する TA44PP から得られた PEsI の膜物性を表1に、動的粘弾性(DMA)曲線を図4に示す。置換基のない TA44BP/p-PDA 系では DMA 曲線において明瞭なガラス転移は観測されなかったが、置換基がメチル基、フェニル基と大きくなるにつれて、 $T_g$  における  $E'$  の低下がより顕著になり熱可塑性が高くなった。また置換基が大きくなるにつれて  $\beta$  緩和もより顕著になった。TA44PP/p-PDA 系では熱可塑性であるにも関わらず依然として低 CTE (18.8ppm/K) で高  $T_g$  (389°C) を示し且つ低吸水率 (0.26%) で低 CHE (3.86ppm/RH%) であった。この系のもう一つの特徴は主鎖骨格が非常に剛直でありながら、比較的低弾性率 (4.32GPa) を示すことであり、従来にない材料である。最近求められている曲げ実装に有利な低弾性率 FPC の観点からこの材料は有望である。

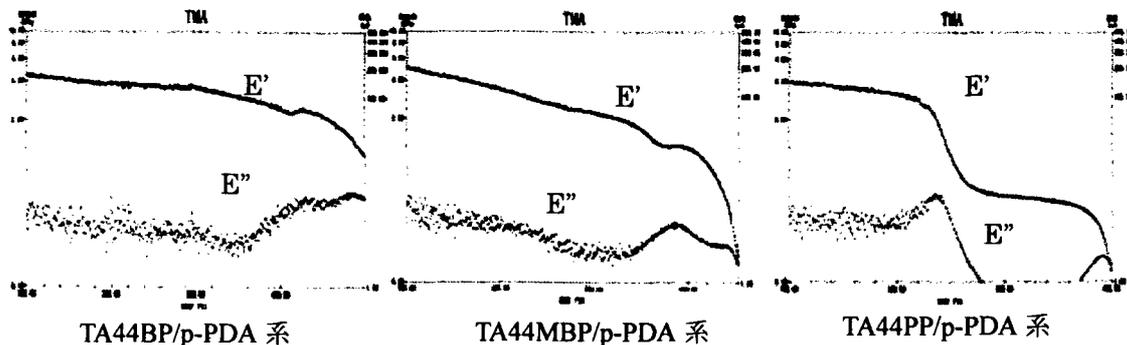


図4 ビフェニル骨格を有するモノマーから得られた PEsI の動的粘弾性曲線

表1 ビフェニル骨格を有するテトラカルボン酸二無水物を用いた PEsI 膜物性

Tetracarboxylic dianhydride	Diamine	還元粘度 (dL/g)	T <sub>g</sub> (°C)	CTE (ppm/K)	吸水率 (%)	CHE (ppm/RH%)	破断伸び (%)	弾性率 (GPa)
TA44BP (R=H)		3.39	>500	4.0	0.78	4.28	3.5	6.68
TA44MBP (R=CH <sub>3</sub> )	p-PDA	1.64	386	4.8	0.71	3.20	7.3	6.21
TA44PP (R=Ph)		1.84	389*	18.8	0.26	3.86	12.1	4.32

※TMA 曲線より算出

② ターフェニル骨格を有するテトラカルボン酸二無水物から得られる PEsI

ターフェニル骨格を有するテトラカルボン酸二無水物より得られた PEsI の膜物性を表2に示す。フェニル基を導入した TAPTP 系では、前述の TA44PP/p-PDA 系より更に高性能でしかも低弾性弾性率であった。この系の特徴は低 CTE を保持しながら、比較的膜靱性が高いということである ( $\epsilon_b = 20 \sim 25\%$ )。

表2 ターフェニル骨格を有するテトラカルボン酸二無水物を用いた PEsI 膜物性

Tetracarboxylic dianhydride	Diamine	還元粘度 (dL/g)	T <sub>g</sub> (°C)	CTE (ppm/K)	吸水率 (%)	CHE (ppm/RH%)	破断伸び (%)	弾性率 (GPa)
TAPTP (R=Ph)	p-PDA	1.84	348	15.7	0.62	3.07	25.5	4.22
	o-Tol	2.52	354	16.2	0.25	1.62	20.6	4.68
TAMTP (R=CH <sub>3</sub> )	p-PDA	1.49	442	5.5	0.93	7.61	6.3	7.61
	o-Tol	2.33	407	19.1	0.58	0.83	6.0	6.51

③ クォーターフェニル骨格を有するテトラカルボン酸二無水物から得られる PEsI

更に芳香環を増やした TADPQP 系 PEsI も検討した。膜物性を表3に示す。TADPQP/p-PDA 系では低吸水率(0.38%)、極めて低い CHE (2.03ppm/RH%)、低弾性率(3.22GPa) 且つ十分な膜靱性 ( $\epsilon_b = 36.2\%$ ) を示すものの、CTE (41.1ppm/K) は増加した。CTE が高いのは 205°C に顕著な  $\beta$  分散があるためである。これは芳香環を導入しすぎた結果として分子間力の基点となるイミド基の含有率が低くなりすぎたためかもしれない。そこで物性のバランスをとるために置換基のない TA44BP を用いてと共重合を行なったところ、 $\beta$  分散の影響を制御することが可能となり、TADPQP(70):TA44BP(30)/p-PDA 系では、高 T<sub>g</sub> (327°C)、低 CTE (13.0ppm/K)、低弾性率 (4.08GPa)、低吸率 (0.55%)、低 CHE (2.48ppm/RH%) で且つ高靱性 ( $\epsilon_b = 22.0\%$ ) を達成し、要求特性をほぼ満たす新規な CCL 用ベースフィルム材料が得られた。

表3 TADPQP 系 PEsI 膜物性

Tetracarboxylic dianhydride	Diamine	還元粘度 (dL/g)	T <sub>g</sub> (°C)	CTE (ppm/K)	吸水率 (%)	CHE (ppm/RH%)	破断伸び (%)	弾性率 (GPa)
TADPQP		5.67	---	41.1	0.38	2.03	36.2	3.22
TA44BP		13.6	>500	4.3	0.91	5.51	9.6	4.85
TADPQP(70) TA44BP(30)	p-PDA	3.04	327	13.0	0.55	2.48	22.0	4.08